

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 72201

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 3 月 17 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C01B 3/00			C01B 3/00	B
B01J 23/42			B01J 23/42	M
23/44			23/44	M
C01B 31/08			C01B 31/08	Z
F17C 11/00			F17C 11/00	C
審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 5 頁)				
(21) 出願番号	特願平 8 - 229920		(71) 出願人	000003207
				トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 8 月 30 日			愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
			(72) 発明者	日比野 光悦
				愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 水素貯蔵方法

(57) 【要約】

【課題】 車載可能な有効な水素の貯蔵方法を提供する。

【解決手段】 水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を表面に有する多孔性炭素質材料に対し、冷却かつ加圧下において水素を吸着・吸蔵させる。この多孔性炭素質材料としては活性炭、フラーレン、カーボンナノチューブ、又はこれらの 2 種以上の混合物が好ましく、水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金としては白金、パラジウムもしくは水素貯蔵合金が好ましい。

(2)

特開平10-72201

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を表面に有する多孔性炭素質材料に対し、冷却かつ加圧下において水素を吸着・吸蔵させることを特徴とする水素貯蔵方法。

【請求項2】 前記多孔性炭素質材料が活性炭、フラーレン、カーボンナノチューブ、又はこれらの2種以上の混合物である、請求項1記載の水素貯蔵方法。

【請求項3】 前記混合物がフラーレンと活性炭、カーボンナノチューブと活性炭、又はフラーレンとカーボンナノチューブと活性炭の混合物であり、活性炭含量がこの混合物の総重量の1～15重量%であることを特徴とする、請求項2記載の水素貯蔵方法。

【請求項4】 前記水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金が白金、パラジウムもしくは水素貯蔵合金である、請求項1～3のいずれか記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素貯蔵方法に関する。より詳細には、本発明は、エネルギー源として利用する水素の効率的な運搬、車載を可能にする、水素の貯蔵方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車の動力源として、現在はガソリン、軽油を燃料とするレシプロエンジンが主流となっている。しかしながら、大気汚染等の社会問題と燃料の長期安定供給のエネルギー問題に対する対策から、既存のガソリン、軽油を代替する低公害でかつ長期安定供給可能な燃料が検討されている。このような代替燃料のうち、水素燃料は炭素を含まず、燃焼によって生ずるものは水であるため、その排気ガスは窒素酸化物を除けば問題はなく、大気汚染対策として水素燃料エンジンの開発が行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、水素燃料の最大の問題は、その貯蔵法と運搬法にある。すなわち、水素を気体として貯蔵・輸送するには高圧ガスボンベが用いられ、このような高圧貯蔵は単純ではあるが、肉厚の容器が必要であり、そのため容器の重量が重くなり輸送・貯蔵効率が低く、車載等への実用化には困難である。また、水素を液体として輸送・貯蔵する場合、気体水素にくらべて輸送・貯蔵効率は向上するが、液体水素製造には高純度の水素が必要であること、ガスの液化に168calの熱を除去しなければならず、液化温度が-252.6℃という低温であり、このような超低温用の特殊な容器が必要であるため経済的に問題がある。さらに、厳重にシールしても蒸発による消失を避けることはできない。

【0004】 そこで最近、水素の貯蔵方法として水素吸

蔵合金を用いることが提案され、一部実用化されている。これは、合金と水素を化合させて水素化合物を形成し、金属容積の数百倍もの水素を結晶格子間に蓄える方法である。この方法は、安全性、効率、経済性の観点から上記の気体として又は液体として輸送・運搬する方法よりも有利であるが、現状では合金自体の重量が重く、またMg系の軽量な水素貯蔵合金ではその使用温度が290℃と高いといった問題があり、燃料として車載するには実用的でないという問題がある。本発明は、車載可能な新規な水素貯蔵方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記問題点を解決するために1番目の発明によれば、水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を表面に有する多孔性炭素質材料に対し、冷却かつ加圧下において水素を吸着・吸蔵させている。

【0006】 また、2番目の発明では上記問題点を解決するために1番目の発明において、前記多孔性炭素質材料として、活性炭、フラーレン、カーボンナノチューブ、又はこれらの2種以上の混合物が用いられている。

【0007】 また、3番目の発明では上記問題点を解決するために2番目の発明において、前記混合物として、フラーレンと活性炭、カーボンナノチューブと活性炭、又はフラーレンとカーボンナノチューブと活性炭の混合物が用いられ、かつ活性炭がこの混合物の総重量の1～15重量%を構成している。

【0008】 また、4番目の発明では上記問題点を解決するために1～3番目の発明において、前記水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金として、白金、パラジウムもしくは水素貯蔵合金が用いられている。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の水素貯蔵方法は、多孔性炭素質材料に水素を原子状態で吸着・吸蔵させることに基づくものである。多孔性炭素質材料は比表面積が大きく、その表面にガスを吸着する特性を有することが知られており、本発明において各種のもの、例えばグラファイト、活性炭、フラーレン、カーボンナノチューブ等を用いることができる。これらの炭素質材料のうち、グラファイトは、図1に示すように、炭素の価電子の $sp^2$ 混成軌道に起因する六角形の網目構造の層面を基本ユニットとし、この層が $\pi$ 電子による結合によって積層した構造をとっている。また、フラーレンは、ダイヤモンド、グラファイトに次ぐ第三の炭素同素体の総称であり、代表的なものとして $C_{60}$ 及び $C_{70}$ が知られている。例えば $C_{60}$ は図2に示すように、60個の $sp^2$ 炭素が20個の六員環と12個の五員環の各頂点に配置されたサッカーボール形の中空球状構造を有している。さらに、カーボンナノチューブは、図1に示すグラファイトの六員環で構成された面を丸めた管状の構造を有している。この

(3)

特開平10-72201

3

4

カーボン面で囲まれた管の内部は中空になっており、この管の直径は2nmほどのナノメートルオーダーであり、軸方向の長さは直径にくらべて格段に長く1 $\mu$ mほどもあることを特徴としている。

【0010】このような多孔性炭素質材料に水素分子を吸着・吸蔵させようとすると、分子状態では多孔性炭素質材料の表面のみに吸着し、その内部、すなわちグラファイトにおいては六角編目層の層間に、フラーレン及びカーボンナノチューブにおいては中空部内に水素分子を取り込ませることは困難であり、従って水素の吸蔵能には限界がある。

【0011】ところが、水素を原子状態で多孔性炭素質材料に吸蔵させると、この材料の内部に、すなわちグラファイトでは六角編目層の層間に、フラーレン等では中空部にまで水素原子を取り込ませることができ、より多くの水素を吸蔵させることができる。このため、本発明では、多孔性炭素質材料の表面上に水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を設けている。このような被膜を設けることにより、水素分子はこの被膜上で原子に解離し、原子状態で被膜内部を移動して多孔性炭素質材料に達し、さらに多孔性炭素質材料の内部にまで入り込むことができる。このような水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金としては水素化合物を形成するもの、例えば、白金、パラジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、水素吸蔵合金等を用いることができる。

【0012】水素吸蔵合金とは上記のように、比較的容易に水素化合物を形成して多量の水素を吸蔵するとともに、わずかな加熱や減圧だけで水素化合物が解離し、多量の水素を放出する合金をいう。この水素吸蔵合金から発生する水素は分子状の水素ではなく、原子状の水素であり、従って放出された水素は容易に多孔性炭素質材料の内部に入り込むことができる。この水素吸蔵合金としては、例えばLaNi<sub>5</sub>、TiFeを用いることができる。

【0013】多孔性炭素質材料の表面上に水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を形成する方法は、通常の金属成膜方法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法等を用いることができる。

【0014】こうして形成した水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を有する多孔性炭素質材料を所定の容器に収納し、冷却かつ加圧下において水素を吸蔵させる。冷却するのは、水素分子もしくは水素原子の振動を抑制し、吸蔵を促進するためであり、低いほど吸蔵能は高まる。液体として水素を貯蔵する場合には-253℃の液体水素温度まで冷却する必要があるが、本発明の方法では液体窒素温度(-196℃)程度で十分である。また、圧力は、好ましくは3MP

a(30気圧)以上、より好ましくは5.1MPa(50気圧)以上である。こうして吸蔵された水素は、温度を30℃ほど上げるにより容易に取り出すことができる。

【0015】多孔性炭素質材料としては、水素の吸着能の高い活性炭、フラーレン、及びカーボンナノチューブを用いることが好ましい。また、活性炭は、賦活する材料にもよるが、基本的には上記のようなグラファイトと同様の炭素六員環の編目層の積層構造である。この層平面と層平面はロンドン分散力により積み重なっており、分子状態が2次元であるため、活性炭の内部に水素を吸蔵させることは容易でないと考えられる。これに対し、フラーレン及びカーボンナノチューブは、図2に示すような3次元構造を有し、この内部の中空部により多くの水素原子を吸蔵することができるため、活性炭よりも好ましい。

【0016】表面に金属を被覆したフラーレンもしくはカーボンナノチューブを容器に収納した場合、加圧時においてフラーレン等同士が固着してしまうことがある。この結果、容器の内部の、表面から遠い位置にあるフラーレンまで水素が到達しにくくなり、水素吸蔵能が低下してしまう。このような現象を防ぐため、フラーレンもしくはカーボンナノチューブ、又はこれらの混合物に活性炭を混入させて用いることが好ましい。活性炭を混入させることにより、フラーレン等の間に活性炭が配置され、隙間が拡大する。その結果、容器の内部にあるフラーレン等にまで水素を到達させることができ、水素吸蔵能を高めることができる。この活性炭の混合量は、混合物全体の1~15重量%であることが好ましい。1重量%より少ないと上記の効果が十分得られず、15重量%より多いと、活性炭の水素吸蔵能はフラーレン等の水素吸蔵能よりも低いため、全体として水素吸蔵能が低下してしまうからである。なお、この活性炭の混合量は5~15重量%であることがより好ましい。

【0017】

【実施例】

実施例1

活性炭(AC)に真空蒸着により厚さ20nmのパラジウム(Pd)の被膜を成膜し(Pd-AC)、容量100mlのガス容器に約30g収納した。容器内を真空にし、-196℃に冷却した。そして圧力を加えて容器内に水素を導入し、各圧力におけるガス流量とその積算計から活性炭への水素貯蔵量をもとめた。また、比較のため、パラジウムの被膜を設けない活性炭(AC)を用いて同様に水素貯蔵量を測定した。なお、用いた活性炭の比表面積は1800mm<sup>2</sup>/gであり、パラジウムの被覆後もほぼ同じ比表面積であり、密度は約1%増加した。この結果を図3に示す。この結果より明らかなように、パラジウムの被膜を形成することにより水素貯蔵量が明らかに増加した。

【0018】実施例2

フラーレン(C<sub>60</sub>)に真空蒸着により厚さ20nmのパラジ

(4)

特開平10-72201

5

6

ウム(Pd)の被膜を成膜し(Pd-C<sub>60</sub>)、容量100mlのガス容器に約30g収納した。容器内を真空にし、-196℃に冷却した。そして圧力を加えて容器内に水素を導入し、各圧力におけるガス流量とその積算計からフラーレン(C<sub>60</sub>)への水素貯蔵量をもとめた。また、比較のため、パラジウムの被膜を設けないフラーレンを用いて同様に水素貯蔵量を測定した。この結果を図4に示す。この結果より明らかなように、パラジウムの被膜を形成することにより水素貯蔵量が飛躍的に増加した。これは、水素は分子状ではフラーレンの中空内部に入り込むことはできないが、パラジウムの被膜を設けることにより水素が原子に分離し、フラーレンの中空内部に入り込むことができたためであると考えられる。

## 【0019】実施例3

実施例2で用いたPd-C<sub>60</sub>に実施例1で用いたPd-Acを10重量%加え(全体30g)、実施例2と同様にして水素貯蔵量を測定した。この結果を図5に示す。図4に示したPd-C<sub>60</sub>の水素貯蔵量のデータを比較のため図5に示す。この図より明らかなように、活性炭を混入することにより、水素貯蔵量が増加した。

## 【0020】車載手段としての評価

従来の水素の貯蔵方法及び本発明の方法について、車載手段としての評価した。すなわち、各方法について水素を8.2kg貯蔵させるのに必要なタンク重量及び総重量を以下の表1に示す。

【表1】

燃料 タンク	中 味		タンク重量 (Kg)	総重量 (Kg)
	体 積 (l)	電 量 (Kg)		
ガソリン	30	22	5	27
水素				
MH (TiFeH <sub>0.9</sub> )	180	8.2	774(合金重量714)	782
MH (MgH <sub>2</sub> )	100	8.2	178(合金重量118)	186
水素ガス (15MP)	670	8.2	755	763
液体水素 (-253℃)	115	8.2	65	73
C <sub>60</sub> +Pd (-196℃)	200	8.2	120 (C <sub>60</sub> 重量60)	128

【0021】水素吸蔵合金の1種であるMg系は軽量であることが利点であるが、その使用温度、すなわち水素を放出させるに必要な温度は290℃と高く、車載手段としては適さない。一方、Ti系合金は使用温度が50～100℃であり、この点では問題ないが、重量が重すぎて車載手段としては適さない。液体水素は貯蔵に超低温が必要であり、また1日あたり0.5～3%程度の蒸発によるロスが起こる。さらに10～25%の量が補給中に蒸発するという問題もあり車載手段としては適さない。

【0022】これに対し、本発明の方法によれば、液体窒素程度の温度において液体水素なみの水素を貯蔵することができる。このような液体窒素程度の温度(-196℃)であれば断熱処理がかなり容易になり、蒸発によるロスも1日あたり0.1～0.3%程度であり、補給中の蒸発量も3～5%程度である。また、冷却エネルギーは液体水素の場合の約半分程度である。さらに、液体水素の場合とは異なり、水素がC<sub>60</sub>の内部に吸蔵されているた

め、一度に多量に水素が漏れることもない。

## 【0023】

【発明の効果】本発明の水素貯蔵方法は、液体水素による貯蔵と水素吸蔵合金による貯蔵の両者の利点を兼ね備えた有効な水素の輸送・貯蔵方法であり、車載性においても優れている。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】グラファイトの結晶構造を示す図である。

【図2】フラーレン(C<sub>60</sub>)の結晶構造を示す図である。

【図3】活性炭とパラジウム被膜を有する活性炭の水素貯蔵量を示すグラフである。

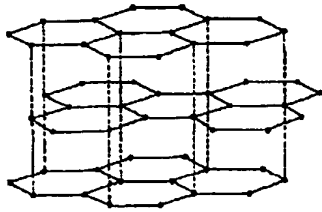
【図4】フラーレンとパラジウム被膜を有するフラーレンの水素貯蔵量を示すグラフである。

【図5】活性炭を混合したフラーレンの水素貯蔵量を示すグラフである。

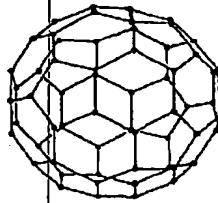
(5)

特開平10-72201

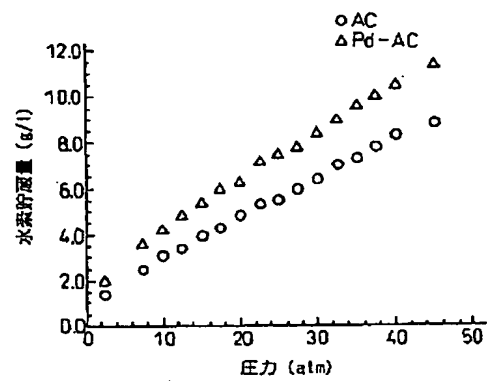
【図1】



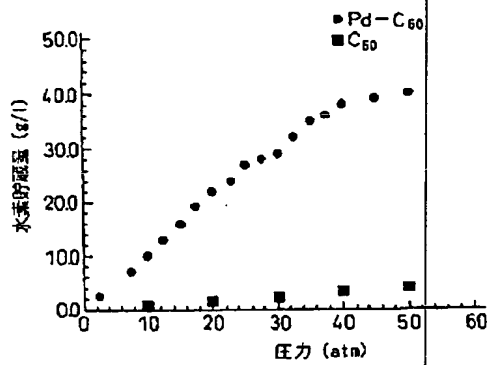
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

